



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is enclosed within a decorative oval border.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

This PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES 17 AVRIL 2001 DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT 0105206 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 17 AVR. 2001		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREESE-MAJEROWICZ 3 avenue de l'Opéra 75001 PARIS	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> 13633FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date ____ / ____ / ____
		N°	Date ____ / ____ / ____
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date ____ / ____ / ____
		N°	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES DERIVES DE THIAZOLIDINEDIONE, D'OXAZOLIDINEDIONE OU D'HYDANTOINE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation FRANCE Date 14 / 02 / 2001 N° 0102010 Pays ou organisation Date ____ / ____ / ____ N° Pays ou organisation Date ____ / ____ / ____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		PPG-SIPSY	
Prénoms			
Forme juridique		S.C.A.	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	Z.I. La Croix Cadeau BP 79	
	Code postal et ville	49242	AVRILLÉ Cedex
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

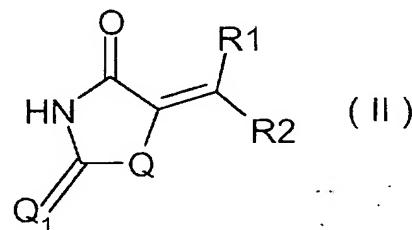
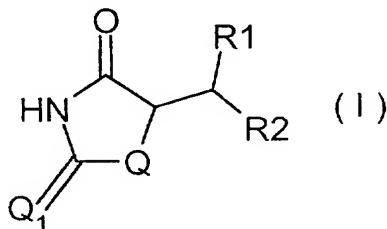
REMISE DES PIÈCES	Bénéfice à l'INPI
DATE	17 AVRIL 2001
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0105206
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /190600

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		13633FR
6 MANDATAIRE		
Nom		MAJEROWICZ
Prénom		Marc
Cabinet ou Société		BREESE-MAJEROWICZ
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	3 avenue de l'Opéra
	Code postal et ville	75001 Paris
N ° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 47 03 67 77
N ° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 03 67 78
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		office@breese.fr
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>)
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
MAJEROWICZ Marc 960703		

PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES DERIVES DE
THIAZOLIDINEDIONE, D'OXAZOLIDINEDIONE OU D'HYDANTOINE.

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de composés dérivés de thiazolidinedione, d'oxazolidinedione ou d'hydantoine de formule (I) à partir de composés de formule (II) suivantes :



10

Dans lesquelles

- Q représente un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupement -NH- ;
- Q₁ représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre ;
- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle en C₁₋₁₀ ; un cycloalkyle, un alkylaryle, un arylalkyle ; lesdits groupements alkyles, cycloalkyle, alkylaryle ou arylalkyle étant éventuellement substitués par un alkyle, un alkoxy ou aryloxy, un halogène, un hydroxy, un sulfino, un sulfonyle, un amino tel que NH₂, NHR₃, N(R₃)₂, avec R₃ représentant un alkyle, un alkoxy ou un alkylcarbonyle.

25

Les composés dérivés de thiazolidinedione, d'oxazoli-dinedione ou d'hydantoine de formule (I) sont connus en tant qu'intermédiaires de synthèse pour la

préparation de principes actifs pharmaceutiques ou en tant que principes actifs pharmaceutiques comme par exemple, la pioglitazone, la rosiglitazone, la troglitazone, la ciglitazone.

5

On connaît de l'art antérieur, des procédés de préparation de composés dérivés de thiazolidinedione, d'oxazoli-dinedione ou d'hydantoines :

10 - via une réduction en présence d'hydrure de métaux comme décrit dans la demande de brevet internationale WO 9837073, ou

- via une réduction en présence de métaux de transition comme décrit dans le brevet européen EP 257781,

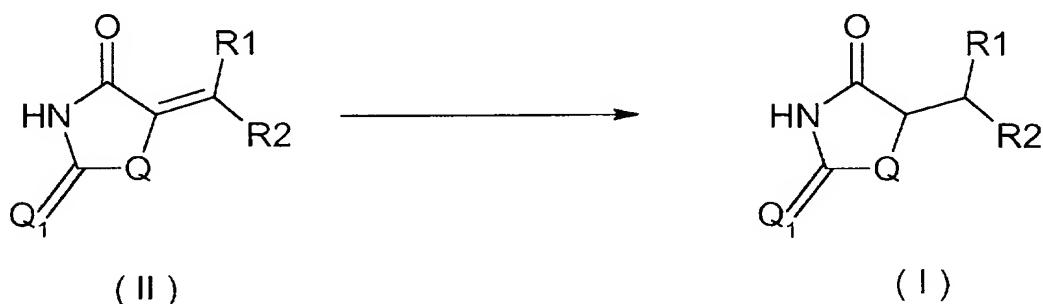
15 - ou encore via une réduction en présence de magnésium et de méthanol comme décrit dans la demande de brevet internationale WO 9837073.

Ces divers procédés présentent les inconvénients de générer de grandes quantités d'impuretés qui peuvent être supérieures à 10 % comme pour la synthèse 20 de la pioglitazone, d'utiliser d'une grande quantité de catalyseur ou de solvant, d'avoir des problèmes de sélectivité, d'isoler du composé formé de formule (I).

Le procédé selon l'invention présente les 25 avantages de préparer lesdits composés de formule (I) en générant peu d'impuretés, d'obtenir un taux de transformation total, d'éliminer l'utilisation de grande quantité de solvant, d'être sélectif et d'isoler facilement le produit de formule (I). Le procédé selon la présente

invention permet donc de diminuer les coûts financiers de production industrielle des composés de formule (I).

La présente invention a donc pour objet, un procédé de préparation d'un composé dérivés de thiazolidinedione, d'oxazolidinedione ou d'hydantoine de formule (I) à partir d'un composé de formule (II) suivantes :



dans lesquelles Q, Q1, R1 et R2 ont les mêmes significations que précédemment, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule (II) avec de l'acide formique, soit comme donneur d'hydrogène dans une réaction dite de transfert d'hydrogène, soit comme solvant dans une réaction d'hydrogénéation, en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition, pour obtenir le composé de formule (I) correspondant.

L'acide formique utilisé peut-être de l'acide formique à 100%, ou une solution comprenant de l'acide formique, dont la teneur en acide formique varie de 0,1 à 99 %, pour autant que la dite solution puisse dissoudre le composé de formule (II). Ladite solution peut être une solution aqueuse ou une solution organique ou un mélange de celles-ci.

Avantageusement, le catalyseur à base de métal de transition, mis en œuvre soit dans la réaction de

transfert d'hydrogène soit dans la réaction d'hydrogénéation, est choisi parmi un catalyseur homogène ou hétérogène.

5 Parmi les catalyseurs à base de métal de transition dits homogènes, on cite Ir(COD)Cl, Ru(p-cymène)Cl₂, Ru(COD)Cl₂, Ru(PPh₃)₃Cl₂, RuCl₃, Ru(PPh₃)₄Cl, RuCl₃.3H₂O, Ru(PPh₃)₄H₂, Rh(PPh₃)₃Cl, RhCl₃.3H₂O, Ru(PPh₃)₄H, Rh(COD)trifluorométhanesulfonate, (C₆H₁₂)₃P(COD)pyridine-Ir(F)₆, Ir(PPh₃)₃H₂Cl, Ir(PPh₃)₃HCl₂, Ir(PPh₃)₂H₃, Ir(PPh₃)₃H₅, Ir(PPh₃)₂(CO)X [X=Cl, Br, I], Ir(PPh₃)₂(CO)H, Os(PPh₃)₃HCl, 10 Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(NH₄)₂Cl₄, Pt(PPh₃)₂Cl₂, PtCl₄K₂, Fe(PPh₃)₂Cl₂, Ni(PBu-n₃)₂, ReCl₅.

15 Parmi les catalyseurs à base de métal de transition dits hétérogènes, supporté ou non, on cite Pt, Pt/C, Pt(O)₂, Pd, Pd/C, Pd/CaCO₃, Pd/SiO₂, Pd/BaCO₃, Pd(OH)₂/C, Ir, Ir/C, Ru, Ru/C, Rh, Ni de Raney, Fe.

20 Le procédé selon l'invention peut être réalisé en présence ou non d'un solvant secondaire. Un tel solvant secondaire est avantageusement choisi parmi l'eau, un hydrocarbure comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le benzène, le toluène et le xylène, un éther comme le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane, le diisopropyl éther et le diéthylène glycol diméthyl éther, un ester comme l'acétate d'éthyle, 25 l'acétate de butyle et le propionate d'éthyle, une cétone comme l'acétone, le diisopropylcétone, le méthylisobutylcétone, le méthyléthylcétone et l'acetylacétone, un alcool comme le méthanol, l'éthanol, le 30 n-propanol, l'iso-propanol, le butanol, l'isobutanol, et le

5 méthoxyéthanol, un halogénure d'alkyle comme le dichlorométhane, le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane, un acide comme l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butanoïque, un amide comme le diméthylformamide, un sulfoxyde comme le diméthylsulfoxyde.

10 Une forme préférée de mise en œuvre du procédé de préparation de composés de formule (I) par une réaction d'hydrogénéation selon l'invention, comprend le traitement du composé de formule (II), en présence d'acide formique et d'un catalyseur, dans les conditions opératoires suivantes :

- la présence ou non d'un solvant secondaire, tel que défini précédemment ;
- une température comprise entre 0 et +150 °C
- un rapport quantité de métal / quantité de substrat compris entre 1/10000 et 5 % ;
- une pression d'hydrogène entre 0,1 et 50 bars ;
- une durée de réaction comprise entre 0,5 et 40 heures.

20 Une forme préférée de mise en œuvre du procédé de préparation de composés de formule (I) par une réaction de transfert d'hydrogène selon l'invention, comprend le traitement du composé de formule (II), en présence d'acide formique et d'un catalyseur, dans les conditions opératoires préférentiellement les suivantes :

- la présence ou non d'un solvant secondaire, tel que défini précédemment ;

- une température comprise entre 0 et +150 °C ;
- un rapport quantité de métal / quantité de substrat compris entre 1/10000 et 5 /100 ;
- une durée de réaction comprise entre 0,5 et 5 40 heures.

10

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront des exemples qui suivent donnés à titre d'illustration du procédé de préparation de composés de formule (I) à partir de composés de formule (II). Les composés de formule (II) constituant les substrats de la réaction peuvent être préparés par tout procédé de l'art antérieur connu de la littérature.

15

Exemple 1 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4 selon une réaction d'hydrogénéation.

20

Dans un Buchi de 0,5 l sont introduits 20 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzylidene}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4, 10 g de Pd/C à 10 % et 200 ml d'acide formique à 95-97 %.

On purge à l'azote puis à l'hydrogène.

Sous une pression d'hydrogène de 8 bars, on chauffe à 75-80 °C pendant 6 heures.

25

Le milieu réactionnel est refroidi à la température ambiante (20-25. °C). On filtre le catalyseur que l'on rince avec 60 ml d'acide formique.

Le filtrat est concentré sous vide à 40 °C jusqu'à 40 ml. On ajoute sur le concentrat, 80 ml d'eau et

60 ml d'acide formique. La valeur du pH de la solution est égale à 0,93.

On ajoute à ce milieu 101 g d'une solution de NaOH à 30 % jusqu'à une valeur du pH égale à 3,25, on agite le milieu pendant 10 mn à 20 °C, et on filtre le produit.

Le produit brut est lavé dans de l'éthanol comme suit.

On met le produit en solution dans 172 ml d'éthanol, on chauffe au reflux pendant 30 mn, on refroidit à 10 °C et on filtre le produit.

Après séchage sous vide à 50 °C, on obtient 19,1 g de produit blanc.

Rdt: 97,4 %.

Exemple 2 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4 selon une réaction de transfert d'hydrogène par catalyse homogène.

Sous azote, dans un ballon de 50 ml sont introduits 1 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzylylidène}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4-, 61 mg de chloro-1,5-COD Iridium et 10 ml d'acide formique à 97 %.

On chauffe la solution orangée aux reflux pendant 6 heures.

A partir du milieu réactionnel, le profil HPLC indique un taux de transformation de 97 %.

On concentre le milieu à 2 ml.

On ajoute 9 ml d'eau et on filtre le produit.

Exemple 3 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4 selon une réaction de transfert d'hydrogène par catalyse hétérogène.

5

Sous azote, dans un ballon de 50 ml sont introduits 2,5 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzylylidène}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4-, 3 g de Rh/C à 5 % humide à 57,8% (2,5 % de rhodium métal/substrat) et 10 ml d'acide formique à 99 %.

10

On chauffe la solution aux reflux pendant 5 heures.

Le profil HPLC du milieu réactionnel indique un taux de transformation de 78 %.

15

On concentre le milieu à 5 ml.

On ajoute 9 ml d'eau et on filtre le produit.

20

Exemple 4 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4 selon une réaction de transfert d'hydrogène par catalyse hétérogène.

25

Sous azote, dans un ballon de 50 ml sont introduits 2,5 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzylylidène}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4-, 1,37 g de Pd/C à 10 % humide à 53,2% (2,5 % de palladium métal/substrat) et 10 ml d'acide formique à 99 %.

On chauffe la solution aux reflux (105 °C) pendant 21 heures.

30

Le profil HPLC du milieu réactionnel indique un taux de transformation de 66 %.

On concentre le milieu à 5 ml.

On ajoute 19 ml d'eau et on filtre le produit.

5 Exemple 5 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4
selon une réaction de transfert d'hydrogène par catalyse
hétérogène.

10 Sous azote, dans un ballon de 0,5 l sont
introduits 20 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]
15 benzylylidène}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4-, 0,6 g de
Pt(O)₂ (2,5 % de platine/substrat) et 200 ml d'acide
formique à 99 %.

On chauffe la solution à la température de 84 °C pendant 19 heures 30 mn.

15 Le profil HPLC du milieu réactionnel indique un
taux de transformation de 98,3 % en produit formé.

On filtre le milieu réactionnel et on concentre
le filtrat à 40 ml.

20 On ajoute 140 ml d'eau et on ajuste le pH à 3,2
par addition de soude à 30%.

On filtre le produit.

Le produit est purifié par réempâtage dans de
l'éthanol.

25 Après séchage sous vide à 50 °C, on isole 19,7 g de produit.

Rdt : 96,5 %

Exemple 6 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4

selon une réaction de transfert d'hydrogène par catalyse hétérogène.

Sous azote, dans un tétracol de 100 ml sont introduits 5 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzylylidène}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4-, 0,148 g de Pt(O)₂ (2,5 % de platine/substrat) et 35 ml d'acide formique à 99 %.

On chauffe la solution à la température de 80-85 °C pendant 19 heures 30 mn.

Le profil HPLC du milieu réactionnel indique un taux de transformation de 98,4 % en produit formé.

On isole le produit comme précédemment avec un rendement de 96,5 %.

Exemple 7 : Préparation du composé : {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzyl}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4
selon une réaction de transfert d'hydrogène par catalyse hétérogène.

Sous azote, dans un tétracol de 100 ml sont introduits 5 g de {[(éthyl-5-pyridyl-2-)éthoxy-4-]benzylylidène}-5-thiazolidine-2,4-dione-2,4-, 0,203 g de Pt(O)₂ (3,4 % de platine/substrat) et 50 ml d'acide formique à 99 %.

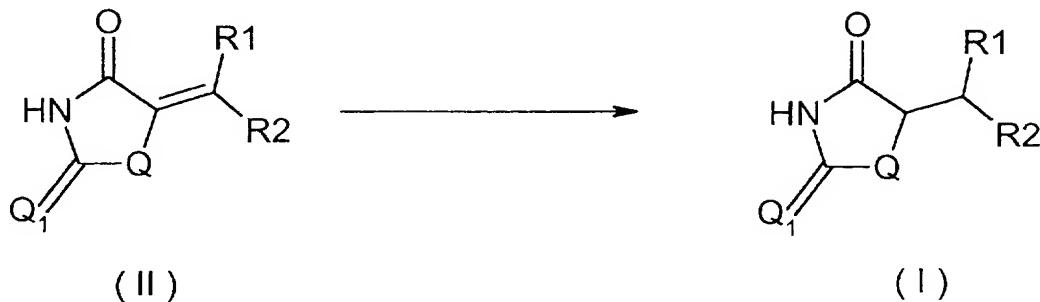
On chauffe la solution à la température de 80-85 °C pendant 16 heures.

Le profil HPLC du milieu réactionnel indique un taux de transformation de 98 % en produit formé.

On isole le produit comme précédemment avec un rendement de 94,5 %.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'un composé dérivés
de thiazolidinedione, d'oxazolidinedione ou d'hydantoine de
5 -.. formule (I) à partir d'un composé de formule (II)
suivantes :



dans lesquelles

- Q représente un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupement -NH- ,

- Q1 représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre,

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle en C₁₋₁₀; un cycloalkyle, un alkylaryle, un arylalkyle; lesdits groupements alkyles, cycloalkyle, alkylaryle ou arylalkyle étant éventuellement substitués par un alkyle, un alkoxy ou aryloxy, un halogène, un hydroxy, un sulfino, un sulfonyle, un amino tel que NH₂, NHR₃, N(R₃)₂, avec R₃ représentant un alkyle, un alkoxy ou un alkylcarbonyle,

caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule (II) avec de l'acide formique, soit comme donneur d'hydrogène dans une réaction dite de transfert d'hydrogène, soit comme solvant dans une réaction

d'hydrogénéation, en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition, pour obtenir le composé de formule (I) correspondant.

5 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide formique est de l'acide formique à 100% ou une solution comprenant de l'acide formique dont la teneur en acide formique varie de 0,1 à 99 %, ladite solution pouvant être une solution aqueuse ou
10 une solution organique ou un mélange de celles-ci.

3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur à base de métal de transition est un catalyseur homogène ou hétérogène.

15 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur homogène à base de métal de transition est choisi parmi Ir(COD)Cl, Ru(*p*-cymène)Cl₂, Ru(COD)Cl₂, Ru(PPh₃)₃Cl₂, RuCl₃, Ru(PPh₃)₄Cl, RuCl₃.3H₂O, Ru(PPh₃)₄H₂, Rh(PPh₃)₃Cl, RhCl₃.3H₂O, Ru(PPh₃)₄H, Rh(COD)trifluorométhanesulfonate, (C₆H₁₂)₃P(COD)pyridine-Ir(F)₆, Ir(PPh₃)₃H₂Cl, Ir(PPh₃)₃HCl₂, Ir(PPh₃)₂H₃, Ir(PPh₃)₃H₅, Ir(PPh₃)₂(CO)X [X=Cl, Br, I], Ir(PPh₃)₂(CO)H, Os(PPh₃)₃HCl, Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(NH₄)₂Cl₄, Pt(PPh₃)₂Cl₂,
25 PtCl₄K₂, Fe(PPh₃)₂Cl₂, Ni(PBu-*n*₃)₂, ReCl₅.

5) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur hétérogène à base de métal de transition est choisi parmi Pt, Pt/C, Pt(O)₂, Pd,

Pd/C, Pd/CaCO₃, Pd/SiO₂, Pd/BaCO₃, Pd(OH)₂/C, Ir, Ir/C, Ru, Ru/C, Rh, Ni de Raney, Fe.

5 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule (II) avec de l'acide formique, en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition et en présence d'un solvant secondaire.

10 7) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant secondaire est choisi parmi l'eau, un hydrocarbure comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le benzène, le toluène, et le xylène, un éther comme le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane, le diisopropyl éther et le diéthylène glycol diméthyl éther, un ester comme l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle et le propionate d'éthyle, une cétone comme l'acétone, le diisopropylcétone, le méthylisobutylcétone, le méthyléthylcétone et l'acetylacétone, un alcool comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'iso-propanol, le butanol, l'isobutanol, et le méthoxyéthanol, un halogénure d'alkyle comme le dichlorométhane, le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane, un acide comme l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butanoïque, un amide comme le diméthylformamide, un sulfoxyde comme le diméthylsulfoxyde.

20 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule (II) avec de l'acide formique

comme solvant dans une réaction d'hydrogénéation en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition, dans les conditions opératoires suivantes :

- 5 - en présence ou non d'un solvant secondaire ;
 - une température comprise entre 0 et +150 °C
 - un rapport quantité de métal / quantité de substrat compris entre 1/10000 et 5 % ;
 - une pression d'hydrogène entre 0,1 et 50
10 bars ;
 - une durée de réaction comprise entre 0,5 et 40 heures.

15 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule (II) avec de l'acide formique comme donneur d'hydrogène dans une réaction dite de transfert d'hydrogène, en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition, dans les conditions opératoires suivantes :

- 20 - en présence ou non d'un solvant secondaire, tel que défini précédemment ;
 - une température comprise entre 0 et +150 °C ;
 - un rapport quantité de métal / quantité de substrat compris entre 1/10000 et 5 /100 ;
 - une durée de réaction comprise entre 0,5 et 40 heures.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235°02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° . . . / . .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	13633FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	01 05 206
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES DERIVES DE THIAZOLIDINEDIONE, D'OXAZOLIDINEDIONE OU D'HYDANTOINE	
LE(S) DEMANDEUR(S) :	
PPG-SIPSY (S.C.A.) Z.I. La Croix Cadeau BP 79 49242 AVRILLE Cedex FRANCE	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom BULLIARD Prénoms Michel Adresser Rue 87 rue du Quinconce Code postal et ville 49100 ANGERS	
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)	
Nom DERRIEN Prénoms Yvon Adresser Rue 12 rue des Moissons Code postal et ville 49770 LA MEIGNANNE	
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)	
Nom PINTUS Prénoms Tony Adresser Rue 10 rue du Prieuré Code postal et ville 49080 BOUCHEMAINE	
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 17/04/2001 MAJEROWICZ Marc 960703	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

THIS PAGE BLATANTLY (USPTO)